

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: **Nojima** et al.

Serial No.: To Be Assigned

Filed: Concurrently Herewith

For: *Catalyst for Removing Nitrogen Oxides, Catalyst Molded Product therefore, and Exhaust Gas Treating Method, and Composite Power Generation System*

Date: April 12, 2004

Mail Stop Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

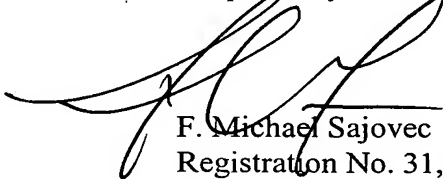
**SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT**

Sir:

To complete the requirements of 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of Japanese priority Application No. 2003-113535 filed April 18, 2003.

If any extension of time for the accompanying response or submission is required, Applicant requests that this be considered a petition therefor. No fee is believed due, however, the Commissioner is hereby authorized to charge any deficiency, or credit any refund, to our Deposit Account No. 50-0220.

Respectfully submitted,



F. Michael Sajovec  
Registration No. 31,793

Myers Bigel Sibley & Sajovec, P.A.  
P. O. Box 37428  
Raleigh, North Carolina 27627  
Telephone: (919) 854-1400  
Facsimile: (919) 854-1401  
Customer No. 20792

**CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING**

Express Mail Label No. EV 193584211 US

Date of Deposit: April 12, 2004

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR § 1.10 on the date indicated above and is addressed to: Mail Stop PATENT APPLICATION, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

  
Clara R. Beard

**PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT**

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application  
as filed with this Office.

**Date of Application: April 18, 2003**

**Application Number: Japanese Patent Application  
No. 2003-113535**

**Applicant(s): MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.**

**July 29, 2003**

**Commissioner,  
Patent Office Yasuo IMAI  
(seal)**

**Certificate No. 2003-3060407**



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 1 8 日  
Date of Application:

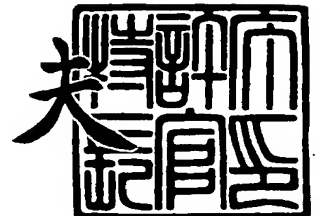
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 1 3 5 3 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 1 3 5 3 5 ]

出      願      人                      三 菱 重 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月 2 9 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 0 4 0 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 200300106

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01J 23/30

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 野島 繁

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 飯田 耕三

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 尾林 良昭

【発明者】

【住所又は居所】 長崎県長崎市飽の浦町 1 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎造船所内

【氏名】 清沢 正志

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700379

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素酸化物を含む排ガスを脱硝するための窒素酸化物の除去用触媒において、銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含み、さらに、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含むことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項2】 少なくとも $\text{NO}_2$ を含む排ガスを脱硝するための窒素酸化物の除去用触媒において、 $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分として、銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含み、 $\text{NO}$ を $\text{N}_2$ に還元する成分として、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含むことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項3】  $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分が、銅酸化物から成ることを特徴とする請求項2の窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項4】 原子比で、チタン100に対して、タングステン5～23、バナジウム0.1～5、銅5以下となるように上記酸化物を各々含むことを特徴とする請求項2又は請求項3の窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項5】  $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分が、クロム酸化物から成ることを特徴とする請求項2の窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項6】 原子比で、チタン100に対して、タングステン5～23、バナジウム0.1～5、クロム5以下となるように上記酸化物を各々含むことを特徴とする請求項2又は請求項5の窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項7】  $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分が、鉄酸化物から成ることを特徴とする請求項2の窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項8】 原子比で、チタン100に対して、タングステン5～23、バナジウム0.1～5、鉄5以下となるように上記酸化物を各々含むことを特徴とする請求項2又は請求項7の窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項9】 請求項2～8のいずれかに記載された窒素酸化物の除去用触媒の触媒成型品であって、上記 $\text{NO}$ を $\text{N}_2$ に還元する成分と、上記 $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に

還元する成分とを混合して得られることを特徴とする触媒成型品。

【請求項 1 0】 請求項 2 ～ 8 のいずれかに記載された窒素酸化物の除去用触媒の触媒成型品であって、上記 NO を  $N_2$  に還元する成分に、上記  $NO_2$  を NO に還元する成分を担持させ、しかる後成型して成ることを特徴とする触媒成型品。

【請求項 1 1】 請求項 2 ～ 8 のいずれかに記載された窒素酸化物の除去用触媒の触媒成型品であって、上記 NO を  $N_2$  に還元する成分を用いて成型した成型品に、上記  $NO_2$  を NO に還元する成分を担持させて成ることを特徴とする触媒成型品。

【請求項 1 2】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載された窒素酸化物の除去用触媒を用いた排ガス処理方法。

【請求項 1 3】 処理される排ガス中の  $NO_2/NO$  比率が 1 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載された窒素酸化物の除去用触媒を用いた排ガス処理方法。

【請求項 1 4】 処理される排ガス中の  $O_2$  濃度が 6 v o l % 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載された窒素酸化物の除去用触媒を用いた排ガス処理方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

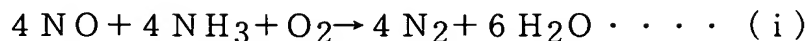
本発明は、特に  $NO_2$  の含有割合の高い窒素酸化物に対して好適な除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

一般に、ボイラー等の排ガス中に含まれている窒素酸化物は、窒素酸化物の中で、NO が体積割合で 8 0 ～ 9 0 % を占めている。このような排ガスを対象とする脱硝方法としては、例えば、チタン (Ti)、タングステン (W)、バナジウム (V) を主活性成分とする触媒を使用したものがある。該脱硝方法では、係る

触媒に排ガスを通じ、アンモニアを添加して以下のような反応により脱硝処理を行うようにしている。



#### 【0003】

ところが、最近の各種排ガスの中では、負荷変動が大きなガスタービン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン、さらに硝酸プラント等の化学プラントの排ガスでは、NOよりNO<sub>2</sub>の割合が大きい場合がある。このようにNO<sub>2</sub>の割合が大きい条件、特に排ガス中のNO<sub>2</sub>/NO比率が1以上の条件では、上記触媒の機能が不十分となる問題が生じている。

#### 【0004】

ここで、本願出願人の出願に係る特開平1-151940号公報に係る窒素酸化物の除去用触媒は、NO<sub>2</sub>の分解を担うものとして開発された。しかし、この触媒は、銅とクロムの複合酸化物を用いることとしており、これらの合成が困難であると共に、性能面で再現性を発現させることが難しかった。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開平1-151940号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した問題点に鑑みてなされたもので、NO<sub>2</sub>の割合が大きい排ガス、特に排ガス中のNO<sub>2</sub>/NO比率が1以上の条件であっても十分な脱硝性能、すなわち窒素酸化物の高い除去率を維持することができる窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【発明を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、銅(Cu)酸化物、クロム(Cr)酸化物、鉄(Fe)酸化物が少なくとも一種含まれていれば、NO<sub>2</sub>の割合が大きい排ガスであっても十分な脱硝性能を得られることを突き止めた。

#### 【0008】



すなわち、上記目的を達成するため、本発明は、 $\text{NO}_2$ の含有割合の高い窒素酸化物を含む排ガスを脱硝するための窒素酸化物の除去用触媒において、銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含み、さらに、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含むことを特徴とする。

#### 【0009】

本発明は、その別の形態で、 $\text{NO}_2$ の含有割合の高い窒素酸化物を含む排ガスを脱硝するための窒素酸化物の除去用触媒において、 $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分として、銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含み、 $\text{NO}$ を $\text{N}_2$ に還元する成分として、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含むことを特徴とする。

#### 【0010】

上記 $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分が、銅酸化物から成る場合、窒素酸化物の除去用触媒は、原子比で、チタン100に対して、タングステン5～23、バナジウム0.1～5、銅5以下となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

#### 【0011】

上記 $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分が、クロム酸化物から成る場合、窒素酸化物の除去用触媒は、原子比で、チタン100に対して、タングステン5～23、バナジウム0.1～5、クロム5以下となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

#### 【0012】

上記 $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分が、鉄酸化物から成る場合、窒素酸化物の除去用触媒は、原子比で、チタン100に対して、タングステン5～23、バナジウム0.1～5、鉄5以下となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

#### 【0013】

本発明は、別の側面で窒素酸化物の除去用触媒の触媒成型品であり、該触媒成型品は、上記 $\text{NO}$ を $\text{N}_2$ に還元する成分と、上記 $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分とを

混合して得ることができる。

#### 【0014】

係る除去用触媒の触媒成型品は、上記NOをN<sub>2</sub>に還元する成分を用いて成型した成型品に、上記NO<sub>2</sub>をNOに還元する成分を担持させても製造することができる。係る除去用触媒の触媒成型品は、成型前の上記NOをN<sub>2</sub>に還元する成分に、上記NO<sub>2</sub>をNOに還元する成分を担持させ、しかる後成型しても製造することができる。

#### 【0015】

本発明は、さらに別の側面で、上記窒素酸化物の除去用触媒を用いた排ガス処理方法である。係る排ガス処理方法では、一般的に、処理される排ガス中のNO<sub>2</sub>/NO比率が1以上である。また、処理される排ガス中のO<sub>2</sub>濃度は、一般的に、6 vol %以上である。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明に係る窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法の実施の形態を詳細に説明する。

本発明に係る窒素酸化物の除去用触媒は、NO<sub>2</sub>の含有割合の高い窒素酸化物を含む排ガスを脱硝するために用いられる。特に、NO<sub>2</sub>/NO比率が1以上の排ガスを処理するために好適である。また、O<sub>2</sub>濃度が6 vol %以上の排ガスを処理するために好適である。

#### 【0017】

本発明に係る窒素酸化物の除去用触媒は、NO<sub>2</sub>をNOに還元する成分として、銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含む。

銅酸化物の由来する銅源としては、硫酸銅、硝酸銅等を挙げることができる。クロムの由来するクロム源としては、硫酸クロム、硝酸クロム、クロム酸、重クロム酸アンモニウム等を挙げることができる。また、鉄酸化物の由来する鉄源としては、硝酸鉄、塩化鉄、硫化鉄等を挙げることができる。これらの原料から、後述する実施例のような触媒調製用のスラリー、水溶液等を調製することができ

る。

#### 【0018】

銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物は、少なくとも一種で足りる。すなわち、1種あれば、 $\text{NO}_2$ の含有割合の高い窒素酸化物であっても、十分高い除去率を達成することができる。すなわち、調製の困難な複合酸化物を使用する必要はない。もっとも、諸条件が許す場合には、これらの酸化物のうち2種を含むことも、また、3種全てを含むこともできる。

#### 【0019】

また、本発明に係る窒素酸化物の除去用触媒は、 $\text{NO}$ を $\text{N}_2$ に還元する成分として、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含む。

チタン酸化物の由来するチタン源としては、塩化チタン、硫酸チタン等の無機性チタン化合物、及び修酸チタン、テトラアルコキシチタン等の有機性チタン化合物等を挙げることができる。バナジウム酸化物の由来するバナジウム源としては、バナジウムの酸化物、硫酸バナジル、修酸バナジル、メタバナジン酸アンモニウム等を挙げることができる。タングステン酸化物の由来するタングステン源としては、パラタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム等を挙げることができる。これらの原料から、後述する実施例のような触媒調製用のスラリー、水溶液等を調製することができる。

#### 【0020】

さらに、以上のようなスラリー、水溶液等を調製して成型するにあたり、触媒の成型性や強度を向上させる目的でモンモリロナイト、酸性白土、ベントナイト、カオリン、ハロイサイト、セリサイトなどの粘土系無機物質や、グラスウール、グラスファイバー、ロックウール、カオウールなどの無機繊維状物質を添加することもできる。また、酢酸セルロース等の有機バインダー等も添加することができる。ただし、触媒活性の点から、上記触媒活性を担う酸化物に対して、これらの添加物に由来する成分の含有割合は、完成触媒成型品の総量中30wt%以下であることが好ましい。

#### 【0021】

本発明に係る窒素酸化物の除去用触媒を用いて触媒成型品を得るためには、以

下のような手法を採用することができる。

一方法として、NOをN<sub>2</sub>に還元する成分を含むスラリー、水溶液等と、NO<sub>2</sub>をNOに還元する成分を含むスラリー、水溶液等とを調製する工程、さらに、これらの成分を混合する工程を経て触媒成型品を得ることができる。

#### 【0022】

例えば、前記したチタン源から、ペースト状の水酸化チタン等のペースト状のチタン化合物を得る。これにタングステン源、バナジウム源から調製した適切な水溶液、例えば、パラタングステン酸アンモニウムのメチルアミン水溶液、メタバナジン酸アンモニウムのメチルアミン水溶液を調製する。その後、これらを、目的とする原子比となる割合で加え、混練する。得られた混練物を乾燥、焼成し、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含む酸化物の焼成体を得る。

なお、乾燥後、焼成する操作は、一般的に、蒸発固化の一形態である。

#### 【0023】

さらに、上記したクロム源、銅源、鉄源から少なくとも一の水溶液を調製し、アンモニア水を滴下してpHを調整し、少なくとも一のスラリーを得る、といった工程によって少なくとも一のスラリーを得る。

そして、先の焼成体を粉砕した粉砕物と、上記スラリーのうちの少なくとも一とを混合し、混練する。これを例えばハニカム成型し、乾燥後、焼成してハニカム触媒を得る。なお、混練する際又はした後さらにグラスファイバー、有機バインダー等の添加物を加えることもできる。

成型体としては、このようなハニカム構造のものが代表的であるが、これに限定されるものではない。

#### 【0024】

また、上記NOをN<sub>2</sub>に還元する成分を用いて成型した成型品に、上記NO<sub>2</sub>をNOに還元する成分を担持させて触媒成型品を製造することができる。いわゆる2層構造型のものとして成型することができる。

NOをN<sub>2</sub>に還元する成分を用いて成型するとは、このような触媒成分の原料となる成分を含むスラリー、水溶液を調製し、これを押出成型し、所定構造とし

たものを蒸発乾固（例えば、乾燥、焼成）すること等を例示することができる。この場合も、押出成型によるハニカム構造を採用することができる。例えば、前記したチタン源から、ペースト状の水酸化チタン等のペースト状のチタン化合物を得る。これにタングステン源、バナジウム源から調製した適切な水溶液、例えば、パラタングステン酸アンモニウムのメチルアミン水溶液、メタバナジン酸アンモニウムのメチルアミン水溶液を調製する。その後、これらを、目的とする原子比となる割合で加え、混練する。混練物を押出成型し、ハニカム構造としたものを、乾燥し、焼成しハニカム成型体を得る。なお、混練する際又はした後さらにグラスファイバー、有機バインダー等の添加物を加えることもできる。また、シリカゾルのような添加物は、ペースト状水酸化ナトリウムに添加することができる。

#### 【 0 0 2 5 】

$\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分を担持するとは、このような触媒成分の原料となる成分を含むスラリー、水溶液を調製し、これを上記成型体に塗布（含浸）し乾燥すること等を例示することができる。例えば、上記したクロム源、銅源、鉄源から少なくとも一の水溶液を調製し、このような水溶液の少なくとも一を成型体に含浸し、乾燥することによっても触媒成型品を得ることができる。

#### 【 0 0 2 6 】

銅酸化物を、 $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分として含む場合、完成した触媒成型品中で、原子比で、チタン 1 0 0 に対して、タングステン 5 ～ 2 3、バナジウム 0. 1 ～ 5、銅 5 以下となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

クロム酸化物を、 $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分として含む場合、完成した触媒成型品中で、原子比で、チタン 1 0 0 に対して、タングステン 5 ～ 2 3、バナジウム 0. 1 ～ 5、クロム 5 以下となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

鉄酸化物を、 $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分として含む場合、完成した触媒成型品中で、原子比で、チタン 1 0 0 に対して、タングステン 5 ～ 2 3、バナジウム 0. 1 ～ 5、鉄 5 以下となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

なお、銅酸化物、クロム酸化物、鉄酸化物を全て含む場合には、完成した触媒

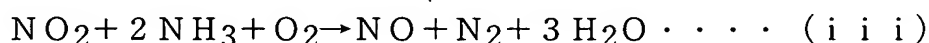
成型品中で、原子比で、チタン100に対して、タングステン5～23、バナジウム0.1～5、銅・クロム・鉄が総計で0.1～15となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

### 【0027】

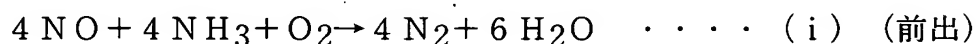
本発明に係る排ガス処理方法では、上記の銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物は、以下の反応式によって、 $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する。



排ガスに添加されるアンモニアによっても以下のように $\text{NO}_2$ を還元する。



そして、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物が、以下のように、排ガスに添加するアンモニアによって、 $\text{NO}$ を $\text{N}_2$ に還元する。



なお、触媒成型品をハニカム状に成型し、その貫通孔部分に排ガスを通じるのが、触媒の構造強度、脱硝効率の観点で優れている。通じる排ガス温度は、230～430℃が好適である。反応時間は、触媒の単位立方メートル毎時1,000～100,000 $\text{Nm}^3$ の範囲が選ばれる。反応圧力は大気圧、減圧、加圧のいずれでも行い得るので特に制限はない。

なお、処理対象となる排ガスは、ガスタービン、ディーゼルエンジン、及びガスエンジンからの排ガスを例示することができる。

### 【0028】

#### 【実施例】

##### 実施例1（触媒の調製）

##### ハニカム触媒1

$\text{TiO}_2$ 換算濃度15%の $\text{TiOSO}_4$ 水溶液1500gを20℃以下に冷却し、15%アンモニア水を徐々に加えて、pHを8にて中和した。生成した水酸化チタン沈殿物を水洗濾過し、ペースト状水酸化チタン1を得た。このペースト状水酸化チタンにパラタングステン酸アンモニウムとメタバナジン酸アンモニウムのメチルアミン水溶液を（ $\text{Ti}:\text{W}:\text{V}=100:9:3$ （原子比））の割合にて加えて、十分混練り攪拌した。この混連物を乾燥後、500℃で5時間焼成後

、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 酸化物 1 を得た。

#### 【0029】

また、別に重クロム酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) と硝酸銅 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) と硝酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) の水溶液にアンモニア水を滴下して攪拌を行い、 $\text{pH}=7$  の一定となるように沈殿形成を行って、スラリー溶液 1 を得た。

次に、上記酸化物 1 の粉碎物とスラリー溶液 1 を濾過したケーキ 1 をニーダにて混練り混合を行った。これにより混練物 1 を得た。なお、この場合のケーキ 1 の組成は酸化物 1 の Ti に対して  $\text{Ti}:\text{Cr}:\text{Cu}:\text{Fe}=100:3:2:1$  である。混練物 1 にグラスファイバーと有機バインダ (酢酸セルロース) と水を添加して混練を行い、ハニカム成型機にて 5 mm ピッチ、壁厚 1.0 mm のハニカム成型を行った。なお、混練物 1、グラスファイバー、有機バインダー、水の含有量は混練物 1 に対して、 $100:2:3:25$  (重量比) とした。このハニカム成型体を乾燥後、 $500^\circ\text{C}$  で 3 時間空気焼成を行い、ハニカム触媒 1 を得た。

#### 【0030】

##### ハニカム触媒 2 ~ 9

上記ハニカム触媒 1 の調製法において、クロム、銅、鉄の添加量が異なる以下の組成のハニカム触媒 2 ~ 7 を調製した。なお、酸化物 1 は同様なものを用い、ハニカム成型法もハニカム触媒 1 と同様な方法を採用した。ただし、重クロム酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )、硝酸銅 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、及び硝酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) については、調製したハニカム触媒の各々に対応して、それらのうちの少なくとも一を使用した。例えば、ハニカム触媒 9 については、硝酸鉄のみを使用した。

#### 【0031】

ハニカム触媒 2 :  $\text{Ti}:\text{Cr}:\text{Cu}:\text{Fe}=100:4:3:2$

ハニカム触媒 3 :  $\text{Ti}:\text{Cr}:\text{Cu}:\text{Fe}=100:3:2:0.3$

ハニカム触媒 4 :  $\text{Ti}:\text{Cr}:\text{Cu}:\text{Fe}=100:2:0:1$

ハニカム触媒 5 :  $\text{Ti}:\text{Cr}:\text{Cu}:\text{Fe}=100:2:2:0$

ハニカム触媒 6 :  $Ti : Cr : Cu : Fe = 100 : 0 : 2 : 2$

ハニカム触媒 7 :  $Ti : Cr : Cu : Fe = 100 : 4 : 0 : 0$

ハニカム触媒 8 :  $Ti : Cr : Cu : Fe = 100 : 0 : 4 : 0$

ハニカム触媒 9 :  $Ti : Cr : Cu : Fe = 100 : 0 : 0 : 3$

#### 【0032】

ハニカム触媒 10 ~ 12

上記ハニカム触媒 1 の調製にあたって説明した、スラリー溶液 1 を作る工程において、アンモニアを添加せずにクロム、銅、鉄の沈殿物を生成せずに、金属水溶液を調製した。この水溶液を、直接に酸化物 1 の粉碎物に含浸法にて担持し担持物 1 とした。この担持物 1 をハニカム触媒 1 と同様な方法にてハニカム成型を行い、ハニカム触媒 10 とした。このハニカム触媒 10 はハニカム触媒 1 と同様な組成であり、同様な方法にて組成が異なるハニカム触媒 11 ~ 12 を調製した。ハニカム触媒 10 ~ 12 の組成を以下に示す。

#### 【0033】

ハニカム触媒 10 :  $Ti : Cr : Cu : Fe = 100 : 3 : 2 : 1$

ハニカム触媒 11 :  $Ti : Cr : Cu : Fe = 100 : 4 : 3 : 2$

ハニカム触媒 12 :  $Ti : Cr : Cu : Fe = 100 : 3 : 2 : 0.2$

#### 【0034】

ハニカム触媒 13

上記ハニカム触媒 1 と同様な方法で、 $TiO_2 \cdot WO_3 \cdot V_2O_5$  の酸化物を調製する際に、ペースト状水酸化チタン 1 に対して、シリカゾル（スノーテックス O）を  $T : Si = 100 : 10$ （原子比）の割合で添加し、ハニカム触媒 1 と同様な方法で、 $TiO_2 \cdot SiO_2 \cdot WO_3 \cdot V_2O_5$  酸化物を調製した。さらに、ハニカム触媒 1 と同様な方法で、クロム、銅、鉄を添加して混練を行い、ハニカム触媒 1 と同様な方法でハニカム成型し、触媒化した。本触媒をハニカム触媒 13 とした。

#### 【0035】

比較ハニカム触媒 1

上記ハニカム触媒 1 の調製法で、 $TiO_2 \cdot WO_3 \cdot V_2O_5$  の酸化物のみにおい



て、クロム、銅、鉄を全く添加せずに、ハニカム触媒 1 と同様な方法でハニカム成型を行った。本触媒を比較ハニカム触媒 1 とした。

### 【0036】

#### 実施例 2 (脱硝性能試験)

実施例 1 で得たハニカム触媒 1 ~ 13、比較ハニカム触媒 1 を下記条件において脱硝性能試験を行なった。試験結果 (脱硝率、SO<sub>2</sub>酸化率) を表 1 に示す。

### 【0037】

触媒形状: 5 cm × 5 cm × 100 cm ハニカム形状 (体積 2.5 L)

ガス量: 25 Nm<sup>3</sup>/h (GHSV 10,000 h<sup>-1</sup>)

温度: 280℃、350℃

ガス組成 (1):

NO: 190 ppm、NO<sub>2</sub>: 10 ppm、NH<sub>3</sub>: 200 ppm、O<sub>2</sub>: 4%、  
CO<sub>2</sub>: 12%、H<sub>2</sub>O: 10%、N<sub>2</sub>残

ガス組成 (2):

NO: 10 ppm、NO<sub>2</sub>: 190 ppm、NH<sub>3</sub>: 240 ppm、O<sub>2</sub>: 4%、  
CO<sub>2</sub>: 12%、H<sub>2</sub>O: 10%、N<sub>2</sub>残

### 【0038】

【表 1】

ハニカム触媒番号	触媒		ガス組成 (1)		ガス組成 (2)	
	組成	助触媒担持法	280℃	350℃	280℃	350℃
1	Ti、W、V、Cr、Cu、Fe	混錬法	83	92	79	83
2	Ti、W、V、Cr、Cu、Fe	混錬法	82	89	78	84
3	Ti、W、V、Cr、Cu、Fe	混錬法	82	90	78	82
4	Ti、W、V、Cr、Fe	混錬法	81	91	75	82
5	Ti、W、V、Cr、Cu	混錬法	78	90	75	84
6	Ti、W、V、Cu、Fe	混錬法	79	90	72	83
7	Ti、W、V、Cr	混錬法	80	89	73	83
8	Ti、W、V、Cu	混錬法	81	89	72	82
9	Ti、W、V、Fe	混錬法	80	88	70	81
10	Ti、W、V、Cr、Cu、Fe	含浸法	79	88	71	82
11	Ti、W、V、Cr、Cu、Fe	含浸法	78	87	70	81
12	Ti、W、V、Cr、Cu、Fe	含浸法	77	87	71	83
13	Ti、Si、W、V、Cr、Cu、Fe	混錬法	81	88	70	84
比較 1	Ti、W、V	無し	83	89	45	61

## 【0039】

上記試験結果より、本発明により基本脱硝成分（チタン、タングステン、バナジウム）に助触媒（クロム、銅、鉄のうち少なくとも1種）を添加することにより、ガス条件（2）のような高NO<sub>2</sub>排ガス条件においても高い脱硝活性を有することを確認した。

## 【0040】

**【発明の効果】**

上記したところから明らかなように、本発明によれば、 $\text{NO}_2$ の割合が大きい排ガス、特に排ガス中の $\text{NO}_2/\text{NO}$ 比率が1以上の条件であっても十分な脱硝性能、すなわち窒素酸化物の高い除去率を維持することができる窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $\text{NO}_2$ の割合が大きい排ガス、特に排ガス中の $\text{NO}_2/\text{NO}$ 比率が1以上の条件であっても十分な脱硝性能、すなわち窒素酸化物の高い除去率を維持することができる窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法を提供する。

【解決手段】  $\text{NO}_2$ の含有割合の高い窒素酸化物を含む排ガスを脱硝するための窒素酸化物の除去用触媒において、 $\text{NO}_2$ を $\text{NO}$ に還元する成分として、銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含み、 $\text{NO}$ を $\text{N}_2$ に還元する成分として、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含むこととした。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 1 3 5 3 5
受付番号	5 0 3 0 0 6 4 2 6 2 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 4 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 4月18日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 1 3 5 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 2 0 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号

氏 名

三菱重工業株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 5 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号

氏 名

三菱重工業株式会社